

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-092043**

(43)Date of publication of application : **09.04.1996**

(51)Int.Cl.

A61K 7/09

A61K 7/06

(21)Application number : **06-235037**

(71)Applicant : **KA0 CORP**

(22)Date of filing : **29.09.1994**

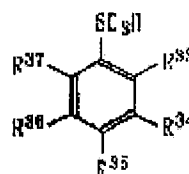
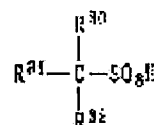
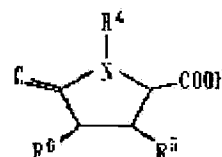
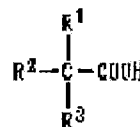
(72)Inventor : **MIYAUCHI YUUKI
NAITO YUKIO**

(54) HAIR DEFORMING AGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hair deforming agent composition, capable of correcting vicious hair without damaging the hair and excellent in resistance to high humidities and persistence of correcting effects on the vicious hair by including a specific organic acid and a specified sulfonic acid and further blending an organic solvent therewith.

CONSTITUTION: This hair deforming agent composition contains (A) an organic acid of formula I, II (R1 to R3 are each a 4-10C straight- -chain or branched chain alkyl or an aryl; R4 is H, carboxyl, etc.; R5 and R6 are each H, a 1-6C straight-chain or branched chain alkyl, etc.), etc., (e.g. caproic acid) or its salt, (B) a sulfonic acid of formula III, IV (R30 to R32 are each a 1-10C straight-chain or branched chain alkyl or an aryl; R33 to R37 are each H, SO3H, etc.), etc., (e.g. 1-pentanesulfonic acid) or its salt and (C) an organic solvent (e.g. ethanol) and is capable of assuming the acidity (preferably pH 2.5-6). Furthermore, the ingredients (A) and (B) are preferably blended so as to provide (10:1) to (1:10) weight ratio of the ingredients (A):(B). The amount of the blended ingredient (C) is preferably 20-30wt.%.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-92043

(43) 公開日 平成8年(1996)4月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/09			
	7/06			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-235037
(22) 出願日	平成6年(1994)9月29日

(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72) 発明者	宮内 勇貴 栃木県芳賀郡市貝町大字市城4594 花王城 見家D301
(72) 発明者	内藤 幸雄 茨城県つくば市花室1463-1
(74) 代理人	弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54) 【発明の名称】 毛髪変形剤組成物

(57) 【要約】

【構成】 カブロン酸、ヘキサノ酸、ピロリドンカルボン酸、安息香酸等から選ばれる有機酸の1種以上、1-ペンタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、o-トルエンスルホン酸、1又は2-ナフタレンスルホン酸、2、7-ナフタレンジスルホン酸等から選ばれるスルホン酸の1種以上及び有機溶剤を含有し、酸性を呈する毛髪変形剤組成物。

【効果】 くせ毛を損傷させることなく矯正することができ、その持続効果も優れている。

【特許請求の範囲】

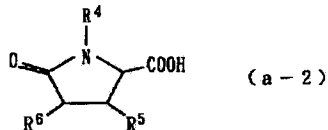
【請求項1】 (a) 下記の一般式(a-1)～(a-4)で表される有機酸及びその塩から選ばれる1種以上、(b) 下記の一般式(b-1)～(b-3)で表されるスルホン酸及びその塩から選ばれる1種以上並びに(c) 有機溶剤を含有し、酸性を呈することを特徴とする毛髪変形剤組成物。

【化1】



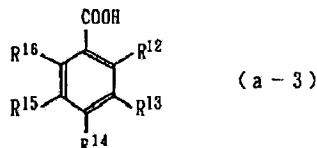
【式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アシルオキシ基、カルボキシル基若しくはアミノ基が置換していてもよい炭素数4～10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアリール基を示す】

【化2】



【式中、 R^4 は、(1) 水素原子、(2) カルボキシル基、(3) $-CONR^7R^8$ (ここで R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す) あるいは(4) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す； R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、(1) 水素原子、(2) カルボキシル基、(3) $-CONR^9R^{10}$ (ここで R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(4) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(5) $-OR^{11}$ (ここで R^{11} は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す)を示す】

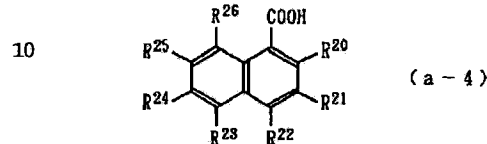
【化3】



【式中、 R^{12} ～ R^{16} は、それぞれ独立に、(1) 水素原子、(2) $-CONR^{17}R^{18}$ (ここで R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子又はヒドロキシル基が置換し

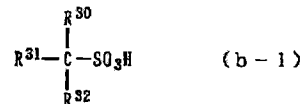
ていてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(3) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(4) $-OR^{19}$ (ここで R^{19} は、ヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す)を示す】

【化4】



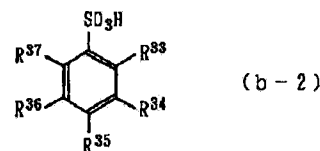
【式中、 R^{20} ～ R^{26} は、それぞれ独立に、(1) 水素原子、(2) カルボキシル基、(3) $-CONR^{27}R^{28}$ (ここで R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(4) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(5) $-OR^{29}$ (ここで R^{29} は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)を示す】

【化5】



【式中、 R^{30} 、 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アシルオキシ基、カルボキシル基又はアミノ基が置換していてもよい炭素数1～10の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアリール基を示す】

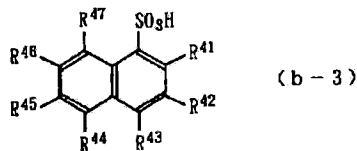
【化6】



【式中、 R^{33} ～ R^{37} は、それぞれ独立に、(1) 水素原子、(2) $-SO_3H$ 、(3) $-CONR^{38}R^{39}$ (ここで R^{38} 及び R^{39} は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(4) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(5) $-OR^{40}$ (ここで R^{40} は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)を示す】

す)を示す]

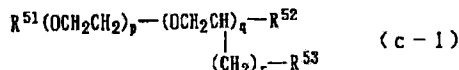
【化7】



【式中、R⁴¹~R⁴⁷は、それぞれ独立に、(1)水素原子、(2)-SO₃H、(3)カルボキシル基、(4)

【請求項2】 有機溶剤(c)が、次の一般式(c-1)；

【化8】



(式中、R⁵¹は、水素原子、メチル基又はメトキシ基を示し、R⁵²及びR⁵³は、水素原子又はヒドロキシル基を示し、p、q及びrは、0~5の整数を示す。ただし、p=q=r=0で、かつR⁵²=R⁵³の場合と、p=q=r=0で、R⁵²が水素原子及びR⁵³がヒドロキシル基の場合を除く)で表されるもので、その含有量が毛髪変形剤組成物中において5~50重量%である請求項1記載の毛髪変形剤組成物。

【請求項3】 pHが2~7未満である請求項1又は2記載の毛髪変形剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐高湿性が優れており、くせ毛を損傷させることなく矯正でき、その持続効果が優れており、シャンプー、ヘアトリートメント等として有用な毛髪変形剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】くせ毛を矯正して直毛化する方法としてパーマメントウェーブ(以下、「パーマ」という)が広く行われている。パーマは、チオグリコール酸やシステイン等の還元剤を含有する組成物を毛髪に塗布することにより、アルカリ性の条件下、毛髪性ケラチン蛋白質のS-S結合を切断し、次いで臭素酸ナトリウム等の酸化剤を塗布することにより再結合させることで、髪に半永久的な変形を施すものである。

【0003】一方、くせ毛を一時的に直毛化する方法としては、市販のくせ毛用ヘアケア剤を使用する方法や、美容師によるブロー法等がある。くせ毛用ヘアケア剤は軽度の還元剤、酸化剤等を利用する方法であり、ブロー法は一時的に毛髪内の水素原子結合を切断したのち、ブローにより強制的に他の水素原子結合を形成させる方法である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、パーマにおける毛髪セット機構は、毛髪内ケラチン蛋白質のS-S結合を開裂・再結合させるものであるため、この処理により毛髪のケラチン蛋白質が脆弱化されてしまう。このように脆弱化した毛髪は、ブラッシング等の物理的外力により、損傷しやすくなる。一方、くせ毛用ヘアケア剤は、軽度の還元剤、酸化剤を使用するため、十分な矯正効果が得られない。また、ブロー法は家庭内で簡便に行うことができず、しかも高湿度下ではセットが崩れやすい。

【0005】そこで本発明は、上記問題点を解決し、耐高湿性が優れ、くせ毛を損傷させることなく変形でき、しかもその変形を長期間にわたって保持できる毛髪変形剤組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、特定構造の有機酸及びスルホン酸を組み合わせ、併用する有機溶剤により両成分を毛髪に浸透させることにより、くせ毛の変形作用(セット力)が優れており、その場合における毛髪の損傷がないことを見出し、更に湿度や繰り返しの洗浄によっても変形効果が失われることがないことも見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、(a)下記の一般式(a-1)~(a-4)で表される有機酸及びその塩から選ばれる1種以上、(b)下記の一般式(b-1)~(b-3)で表されるスルホン酸及びその塩から選ばれる1種以上並びに(c)有機溶剤を含有し、酸性を呈することを特徴とする毛髪変形剤組成物を提供するものである。

【0008】

【化9】

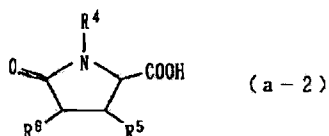


【0009】【式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、カルボキシル基若しくはアミノ基が置換しているもよい炭素数4~10の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアリール基を示す]

【0010】

【化10】

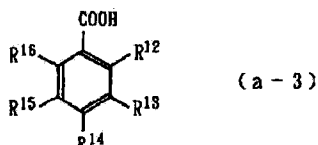
5



【0011】〔式中、 R^4 は、(1) 水素原子、(2) カルボキシル基、(3) $-\text{CONR}^7\text{R}^8$ (ここで R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す) あるいは (4) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し; R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、(1) 水素原子、(2) カルボキシル基、(3) $-\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ (ここで R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(4) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは (5) $-\text{OR}^{11}$ (ここで R^{11} は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す) を示す]

【0012】

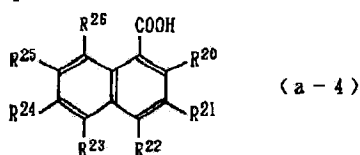
〔化11〕



【0013】〔式中、 $R^{12} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に、(1) 水素原子、(2) $-\text{CONR}^{18}\text{R}^{19}$ (ここで R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立に、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(3) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは (4) $-\text{OR}^{20}$ (ここで R^{20} は、ヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す) を示す]

【0014】

〔化12〕



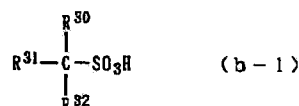
【0015】〔式中、 $R^{20} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に、(1) 水素原子、(2) カルボキシル基、(3) $-\text{CO}$

6

$\text{NR}^{27}\text{R}^{28}$ (ここで R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(4) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは (5) $-\text{OR}^{29}$ (ここで R^{29} は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す) を示す]

【0016】

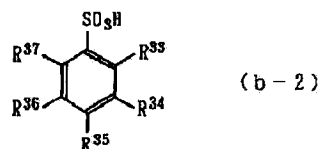
〔化13〕



【0017】〔式中、 R^{30} 、 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アシルオキシ基、カルボキシル基又はアミノ基が置換していてもよい炭素数 1~10 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアリール基を示す]

【0018】

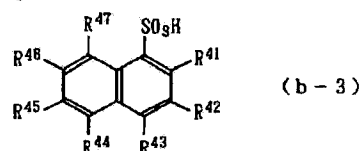
〔化14〕



【0019】〔式中、 $R^{33} \sim R^{37}$ は、それぞれ独立に、(1) 水素原子、(2) $-\text{SO}_3\text{H}$ 、(3) $-\text{CONR}^{38}\text{R}^{39}$ (ここで R^{38} 及び R^{39} は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(4) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、アミノ基又はアルコキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは (5) $-\text{OR}^{40}$ (ここで R^{40} は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す) を示す]

【0020】

〔化15〕



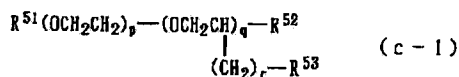
【0021】〔式中、 $R^{41} \sim R^{47}$ は、それぞれ独立に、(1) 水素原子、(2) $-\text{SO}_3\text{H}$ 、(3) カルボキシル基、(4) $-\text{CONR}^{48}\text{R}^{49}$ (ここで R^{48} 及び R^{49} は、それぞれ独立して、水素原子又はヒドロキシル基

が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)、(5) 鎖中の任意の位置に、ヒドロキシル基、カルボニル基、アミノ基又はアルコキシ基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、あるいは(6) $-OR^{50}$ (ここで R^{50} は、水素原子又はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す)を示す]

【0022】また、本発明は、有機溶剤(c)が次の一般式(c-1)；

【0023】

【化16】



【0024】(式中、 R^{51} は、水素原子、メチル基又はメトキシ基を示し、 R^{52} 及び R^{53} は、水素原子又はヒドロキシル基を示し、p、q及びrは、0~5の整数を示す。ただし、 $p=q=r=0$ で、かつ $R^{52}=R^{53}$ の場合と、 $p=q=r=0$ で、 R^{52} が水素原子及び R^{53} がヒドロキシル基の場合を除く)で表されるもので、その含有量が毛髪変形剤組成物中において5~50重量%である毛髪変形剤組成物を提供するものである。

【0025】本発明で用いる有機酸(a)は一般式(a-1)~(a-4)で表されるものであるが、このような有機酸のうち一般式(a-1)で表されるものとしては、カブロン酸、ヘキサ酸、カプリル酸、ヘプタン酸、2-ヒドロキシヘキサ酸、2-ヒドロキソクタン酸、2-ヒドロキシデカン酸、11-ヒドロキシウンデカン酸、ヒドロキシビバリン酸、グルコン酸、バントテン酸、リンゴ酸、酒石酸等を挙げることができ；一般式(a-2)で表されるものとしては、ピロリドンカルボン酸等を挙げることができ；一般式(a-3)で表されるものとしては、安息香酸、o-フタル酸、m-フタル酸、p-フタル酸等を挙げることができ；一般式(a-4)で表されるものとしては、1-ナフタレンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレン酢酸等を挙げることができる。これらの有機酸の塩としてはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、モノ-、ジ-又はトリ- C_1-C_6 アルキルアンモニウム塩、モノ-、ジ-又はトリ- C_1-C_6 アルカノールアンモニウム塩等が挙げられ、より好ましい塩としては、モノ又はジナトリウム塩、モノ又はジカリウム塩、モノ又はジアンモニウム塩等を挙げることができる。これらの有機酸又はその塩は、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。2種以上を組み合わせる用いる場合には、ヘキサ酸、カプリル酸、ヘプタン酸、ヒドロキシビバリン酸、グルコン酸、バントテン酸、リンゴ酸、酒石酸、ピロリドンカルボン酸、1-ナフタレンカルボン酸及び2-ナフタレンカル

ボン酸から選ばれる2種以上の組み合わせが好ましい。

【0026】本発明で用いるスルホン酸(b)は一般式(b-1)~(b-3)で表されるものであるが、このようなスルホン酸のうち一般式(b-1)で表されるものとしては、1-ペンタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、1-ヘプタンスルホン酸、1-オクタンスルホン酸、イセチオン酸、3-ヒドロキシプロパンスルホン酸、4-ヒドロキシブタンスルホン酸、5-ヒドロキシペンタンスルホン酸、6-ヒドロキシヘキサンスルホン酸、7-ヒドロキシヘプタンスルホン酸等を挙げることができ；一般式(b-2)で表されるものとしては、ベンゼンスルホン酸、o-トルエンスルホン酸、m-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等を挙げることができ；一般式(b-3)で表されるものとしては、1-又は2-ナフタレンスルホン酸、2,7-ナフタレンジスルホン酸、1,5-ナフタレンジスルホン酸、2,6-ナフタレンジスルホン酸、1,3,6-ナフタレントリスルホン酸、1-ナフトール-2-スルホン酸、1-ナフトール-4-スルホン酸、2-ナフトール-6-スルホン酸、2-ナフトール-7-スルホン酸、1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸、2-ナフトール-6,8-ジスルホン酸、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸、1,7-ジヒドロキシナフタレン-3-スルホン酸、4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸等を挙げることができる。これらの有機酸の塩としてはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、モノ-、ジ-又はトリ- C_1-C_6 アルキルアンモニウム塩、モノ-、ジ-又はトリ- C_1-C_6 アルカノールアンモニウム塩等が挙げられ、より好ましい塩としては、モノ又はジナトリウム塩、モノ又はジカリウム塩、モノ又はジアンモニウム塩等を挙げることができる。これらの有機酸又はその塩は、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。2種以上を組み合わせる用いる場合には、1-ヘキサンスルホン酸、1-ヘプタンスルホン酸、イセチオン酸、3-ヒドロキシプロパンスルホン酸、4-ヒドロキシブタンスルホン酸、5-ヒドロキシペンタンスルホン酸、6-ヒドロキシヘキサンスルホン酸、6-ヒドロキシヘキサンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、1,5-ナフタレンジスルホン酸、2,6-ナフタレンジスルホン酸、1,3,6-ナフタレントリスルホン酸、1-ナフトール-2-スルホン酸、1-ナフトール-4-スルホン酸、2-ナフトール-6-スルホン酸及び2-ナフトール-7-スルホン酸から選ばれた2種以上の組み合わせが好ましい。

【0027】上記有機酸及びスルホン酸には不斉炭素原子の存在により光学異性体が存在するが、本発明においては光学活性体、ラセミ体のいずれも使用可能である。

【0028】有機酸又はその塩(a)及びスルホン酸又はその塩(b)の配合量は、いずれも毛髪変形剤組成物

中において、0.1重量%以上が好ましく、特に1重量%以上、更に1.0~2.0重量%配合すると、耐高湿性が向上し、くせ毛に損傷を与えずに、持続効果の高い毛髪の変形ができるので好ましい。また、有機酸又はその塩(a)とスルホン酸又はその塩(b)の配合比は特に制限されるものではないが、重量比で10:1~1:10が好ましい。

【0029】本発明で用いる有機溶剤(c)は、毛髪に有機酸又はその塩(a)及びスルホン酸又はその塩

(b)を浸透させることができるものであれば特に制限されず、例えば、一般式(c-1)で表されるものを挙げることができる。このような有機溶剤(c)としては、エタノール、イソプロパノール、1-プロパノール、1,3-ブタンジオール、ヘキシレングリコール等を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。2種以上を組み合わせ用いる場合には、エタノール及び1-プロパノールの組み合わせが好ましい。

【0030】有機溶剤(c)の配合量は、毛髪変形剤組成物中において、5~50重量%が好ましく、特に10~40重量%、更に20~30重量%が、有機酸又はその塩(a)及びスルホン酸又はその塩(b)の毛髪への浸透がよく、それらの効果を十分に発現できるので好ましい。

【0031】本発明の毛髪変形剤組成物には、上記成分に加えて、公知の毛髪化粧料の配合成分を配合することができる。このような成分としては界面活性剤、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル、アミノ酸系界面活性剤、リン酸エステル系界面活性剤、スホルコハク酸エステル系界面活性剤等のアニオン性界面活性剤；スルホン酸型界面活性剤、ペタイン型界面活性剤、アルキルアミノオキシド、イミダゾリン型界面活性剤等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アルカノールアミド及びそのアルキレンオキシド付加物、多価アルコールと脂肪酸とのエステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、アルキルサッカライド系界面活性剤等の非イオン性界面活性剤；モノ又はジ直鎖長鎖アルキル第4級アンモニウム塩、モノ又はジ分岐型直鎖長鎖アルキル第4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのなかでも、本発明の組成物がシャンプーである場合には、皮膚や毛髪に対する刺激性を考慮して、アミノ酸系界面活性剤、リン酸エステル系界面活性剤、スホルコハク酸エステル系界面活性剤、イミダゾリン型界面活性剤、アルキルサッカライド系界面活性剤を組み合わせ用いることが好ましい。

【0032】これらの界面活性剤の配合量は、毛髪変形

剤組成物中において、0.01~40.0重量%が好ましく、特に0.5~20.0重量%が好ましい。

【0033】また、毛髪や皮膚の感触を向上させるためにカチオン性ポリマーを配合することができる。このカチオン性ポリマーとしては、カチオン化セルロース誘導体、カチオン化澱粉、カチオン化グアーガム誘導体、ジアリル4級アンモニウム塩/アクリルアミド非混合物、4級化ポリビニルピロリドン誘導体、ポリグリコール/ポリアミン縮合物等を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのカチオン性ポリマーのより具体的な例としては、分子量約100,000~3,000,000のカチオン化セルロース、カチオン化度約0.01~1のカチオン化澱粉、カチオン化度約0.01~1のカチオン化グアーガム(メイホール社製:ジャグアー等)、分子量30,000~2,000,000のジアリル4級アンモニウム塩/アクリルアミド共重合体、分子量10,000~2,000,000でビニル重合体中のカチオン性窒素含有量が1.8~2.4%であるポリビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体4級化物等の4級化ポリビニルピロリドン誘導体、炭素数6~20のアルキル基を有するポリグリコール-ポリアミン縮合物、アジピン酸/ジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリアミン共重合体(サンドス社製:カルタレチン等)のほか、特開昭53-139734号公報第14頁左上欄18行~33頁左下欄2行及び特開昭60-36407号公報第8頁右上欄17~10頁右上欄6行に記載のカチオン性ポリマーを挙げることができる。

【0034】カチオン性ポリマーの配合量は、毛髪変形剤組成物中において、0.05~20.0重量%が好ましく、特に0.1~10.0重量%が好ましい。

【0035】更に、毛髪や皮膚の感触を向上させるためにシリコーン誘導体を配合することができる。このシリコーン誘導体としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アミノ変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、脂肪族アルコール変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、環状シリコーン、アルキル変性シリコーン等のシリコーン誘導体を挙げることができ、これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらのシリコーン誘導体は、特公昭56-38609号公報(第1頁右下欄10行~2頁左上欄11行)に記載の方法により乳化重合されたラテックス組成物として用いることもできる。これらのシリコーン誘導体の中でも、重合度500以上のジメチルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、環状シリコーンが毛髪に対してよい感触を付与できるため好ましい。

【0036】シリコーン誘導体の配合量は、毛髪変形剤

組成物中において、0.01~20.0重量%が好ましく、特に0.05~10.0重量%が好まし。

【0037】また、本発明の毛髪変形剤組成物には、毛髪化粧料に通常配合されるその他の成分、例えば、ラウリン酸よりも長鎖の高級脂肪酸塩、アルキルアミノオキシド、脂肪酸アルカノールアミド、スクワラン、ラノリン、 α -モノイソステアリルグリセリルエーテル、コレステリルサルフェート等の感触向上剤；尿素等の保湿剤；メチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、ポリオキシエチレングリコールジステアレート等の粘度調整剤；パール化剤；香料；色素；紫外線吸収剤；酸化防止剤；トリクロサン、トリクロロカルバン等の殺菌剤；グリチルリチン酸カリウム、酢酸トコフェロール等の抗炎症剤；ジンクピリチオン、オクトピロックス等の抗フケ剤；メチルパラベン、ブチルパラベン等の防腐剤；キレート剤としてのエチレンジアミン四酢酸等のアミノポリカルボン酸誘導体等を、本発明の目的を損なわない範囲内で配合することができる。

【0038】本発明の毛髪変形剤組成物の剤型は特に制限されるものではなく、水溶液、エタノール溶液、エマルジョン、サスペンション、ゲル、液晶、エアゾール等の所望の剤型にすることができ、シャンプー、リンス、ヘアトリートメント、コンディショナー、ブロー剤、フォーム剤、ローション、ヘアクリーム等として適用することができる。

【0039】本発明の毛髪変形剤組成物は酸性を呈するものであり、酸又はアルカリ（pH調整剤）により、好ましくはpHを2~7未満、特にpHを2.5~6に調整することが好ましい。本発明の毛髪変形剤組成物が中性又はアルカリ性領域にある場合には、くせ毛の変形効果、耐高湿性及び変形の持続効果が低下する。

【0040】

【発明の効果】本発明の毛髪変形剤組成物は、くせ毛の矯正効果が優れており、その際に毛髪を損傷することもない。また、一旦矯正されたくせ毛は、高湿度雰囲気中で放置した場合及び洗髪をした場合にもその矯正状態が何ら損なわれることなく、本発明の毛髪変形剤組成物は優れた耐高湿性及び持続効果も有している。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0042】実施例1~11及び比較例1~5

表1に示す組成の毛髪変形剤組成物を常法にしたがって製造し、それらについて下記の性能評価試験をした。結果をあわせて表1に示す。

【0043】（くせ毛の矯正度）今までにコールドパーマをしたことのない日本人女性のくせ毛20本（15cm）を束ね、この毛髪に各組成物を塗布し、40℃で1

時間加温した。その後、流水ですすぎ、乾燥後のくせの矯正度を下記の基準で評価した。

◎：非常に優れている。

○：優れている。

△：どちらともいえない。

×：劣っている。

【0044】（耐高湿性）くせの矯正度と同様の処理をした毛髪束を、相対湿度90%に調湿したケースに移し、1時間放置した。その後、ケースから取り出し、くせの矯正度を測定し、耐高湿性（ケースに入れる前の毛髪状態と比べた場合の変化の程度）を下記の基準で評価した。

◎：非常に優れている。

○：優れている。

△：どちらともいえない。

×：劣っている。

【0045】（耐洗浄性）くせの矯正度と同様の処理をした毛髪束について、市販のシャンプーで洗浄した後、自然乾燥した場合のくせの矯正度を測定し、耐洗浄性（シャンプー前の毛髪状態と比べた場合の変化の程度）を評価した。

◎：非常に優れている。

○：優れている。

△：どちらともいえない。

×：劣っている。

【0046】

【表1】

製品	実施例											比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5
組成、性能																
(a) 群安息香酸	0.1	0.1	1.0	1.0	1.0	5.0	5.0	10	10	5.0	5.0	5.0	—	5.0	5.0	5.0
(b) 群ベンゼンスルホン酸	0.1	10	0.1	5.0	10	1.0	5.0	0.1	10	5.0	5.0	—	5.0	5.0	5.0	5.0
(c) エタノール	20	20	20	20	20	20	20	20	20	40	20	20	20	—	0.5	20
水	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
計	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
pH (水酸化ナトリウム水溶液)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	7.0	3.5	3.5	3.5	3.5	7.5
くせの矯正度	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×	△	△
耐高温性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	×	×	×	△	△
耐洗浄性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	×	×	×	△	△

【0047】表1に示すように、実施例1～11は、くせ毛が矯正されており、それは高湿雰囲気中に放置した場合及び洗浄した場合でもそのまま保持されていた。これに対して、安息香酸、ベンゼンスルホン酸又は有機溶剤のいずれかを含んでいない比較例1～3は、くせ毛がほとんど矯正されず、僅かに矯正された箇所も高湿雰囲気中に放置した場合及び洗浄した場合には容易に矯正前の状態に戻った。また、安息香酸及びベンゼンスルホン酸は含有しているが、有機溶剤の含有量が本願発明の好ましい量の下限値よりも少ない比較例4及びpHが酸性領域ではない比較例5は、比較例1～3と比べると良かったものの、実施例1～11と比べると劣っていた。

【0048】実施例12～67及び比較例6～26
表2に示す有機酸とスルホン酸の組み合わせにエタノールを配合し、本発明の毛髪変形剤組成物を得た。有機酸とスルホン酸の配合量はいずれも5、0重量%、エタノールの配合量は20重量%、残部は水であり、pHは水酸化ナトリウム水溶液により3.0に調整した。これらの各毛髪変形剤組成物について、実施例1と同様の試験を行い、下記の評価基準により総合評価した。結果を表2に示す。また、有機酸として酢酸、グルコール酸又は2-ヒドロキシ酪酸を用いた比較例6～26についての評価結果も表2に示す。

◎：非常に優れている。

○：優れている。

△：どちらともいえない。

×：劣っている。

【0049】

【表2】

		成分 (b) スルホン酸	1-ヘキサンスルホン酸	1-ヘプタンスルホン酸	イセチオン酸	6-ヒドロキシヘキサンスルホン酸	2-ヒドロキシヘキサンスルホン酸	1-ナフタレンスルホン酸	2-ナフタレンスルホン酸
		成分 (a) カルボン酸							
実施例	12~18	ヘキサノール	○	○	○	○	○	○	○
	19~25	ヘプタノール	○	○	○	○	○	○	○
	26~32	2-ヒドロキシヘキサノール	○	○	○	○	○	○	○
	33~39	安息香酸	○	○	○	○	○	○	○
	40~46	サルチル酸	○	○	○	○	○	○	○
	47~53	ナフタレンカルボン酸	○	○	○	○	○	○	○
	54~60	ナフタレンジカルボン酸	○	○	○	○	○	○	○
	61~67	ピロリドンカルボン酸	○	○	○	○	○	○	○
比較例	6~12	酢酸	×	×	×	×	×	×	×
	13~18	グリコール酸	×	×	×	×	×	×	×
	20~26	2-ヒドロキシ酪酸	×	×	×	△	△	△	△

【0050】実施例12~67は、くせ毛が矯正されており、それは高湿雰囲気中に放置した場合及び洗浄した場合でもそのまま保持されていた。

＊【0051】実施例68（シャンプー組成物）
下記組成のシャンプー組成物を常法により製造した。

＊ 【表3】

(組成)	(重量%)
ポリオキシエチレン (EO=2.5)	15.0
ラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩	
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3.0
ピロリドンカルボン酸	6.0
1-ナフタレンスルホン酸	3.5
エタノール	20.0
カチオン性セルロース（分子量約200,000）	0.5
アミノ変性シリコーン	0.5
(SM 8702C; トーレシリコーン社製)	
香料	0.2
色素	微量
水酸化ナトリウム (pH調整剤)	適量
精製水	バランス
計	100.0

このシャンプーは、繰り返し使用によるくせ毛の矯正効果が優れていた。

＊下記組成のヘアトリートメント組成物を常法により製造した。

【0052】実施例69（ヘアトリートメント組成物）＊ 【表4】

(組成)	(重量%)
ジ（2-ヘキサデシル）ジメチルアンモニウムクロリド	2.0
セチルトリメチルアンモニウムクロリド	2.5
ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド	2.0

17	18
塩化（ミリストイルアミノエチル-N-ヒドロキシエチル）	
アミノ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム	1.0
ピロリドンカルボン酸	2.0
2,7-ジナフタレンスルホン酸	2.5
エタノール	15.0
ステアリン酸	5.0
ポリオキシエチレン（EO=5）オレイルエーテル	0.4
ジメチルポリシロキサン（重合度1000）	0.5
ペンタエリスリトールグリセリル・イソステアリルグリシジル	
エーテルの1モル付加体	0.1
ベンジルオキシエタノール	0.3
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	5.0
ヒドロキシエチルセルロース（1%水溶液；粘度8000cp）	0.3
メチルパラベン	0.2
香料	0.2
水酸化ナトリウム（pH調整剤）	適量
精製水	バランス
計	100.0

このヘアトリートメント組成物は、くせ毛の矯正効果が優れており、また、毛髪に平滑性及び柔軟性を付与でき、更に油性感も少なく、しっとりとした感触の毛髪にすることができた。

【0053】実施例70

実施例9のエタノールの代わりに、イソプロパノール、1-プロパノール、1,3-ブタンジオール又はヘキシ

レングリコールを同量用いたほかは実施例9と同様にし、ヘアトリートメント組成物を得た。このヘアトリートメント組成物は、くせ毛の矯正効果が優れており、また、毛髪に平滑性及び柔軟性を付与でき、更に油性感も少なく、しっとりとした感触の毛髪にすることができた。

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Publication number:

0 424 158 A2

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: **90311462.7**

(51) Int. Cl.⁵: **A61K 7/06**

(22) Date of filing: **18.10.90**

(30) Priority: **20.10.89 GB 8923667**

(43) Date of publication of application:
24.04.91 Bulletin 91/17

(84) Designated Contracting States:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE

(71) Applicant: **UNILEVER PLC**
Unilever House Blackfriars
London EC4P 4BQ(GB)
(84) **GB**

Applicant: **UNILEVER NV**
Burgemeester s'Jacobplein 1 P.O. Box 760
NL-3000 DK Rotterdam(NL)
(84) **BE CH DE DK ES FR GR IT LI NL SE AT**

(72) Inventor: **Gallagher, Peter**
1 Mission Cottage, (Moss Lane)
Burscough, Lancashire(GB)
Inventor: **Bowser, Paul Anthony**
Dorset House, Latchford Road, Gayton
Wirral, Merseyside L60 3RW(GB)
Inventor: **Marti, Vernon Peter John**
44 Donne Avenue, Spital
Wirral, Merseyside L63 9YH(GB)

(74) Representative: **Tonge, Robert James et al**
UNILEVER PLC Patents Division P.O. Box 68
Unilever House
London EC4P 4BQ(GB)

(54) **Hair treatment composition.**

(57) An aqueous composition for hair treatment containing a low molecular weight non-acidic compound intended to penetrate the hair shaft, together with at least one of certain 2-hydroxyalkanoic acids which have been found to act as penetration enhancers.

EP 0 424 158 A2

HAIR TREATMENT COMPOSITION

FIELD OF INVENTION

The present invention relates to a hair treatment composition containing a low molecular weight compound which is intended to be retained in the hair shaft.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Certain 2-hydroxyalkanoic acids have been included in compositions for topical application to the skin, for the purpose of increasing extensibility and improving the appearance of the skin.

In GB 2 116 036 (Unilever) compositions are disclosed which comprise substituted octanoic acid (including 2-hydroxyoctanoic acid and 2-ketooctanoic acid) together with C₂₋₄ alkyl lactate. It is stated that these compositions improve the condition of the skin.

It is known that certain compounds enhance the penetration of dyes into the hair shaft. For example, EP 161 073 (Repligen) discloses the use of a range of compounds which are alcohols, phenols or esters, to aid the penetration of dopa and its analogues into the hair. Dopa is a dye precursor which is practically insoluble in water and solvents, and would penetrate the hair only slightly if applied on its own.

We have now found that certain 2-hydroxyalkanoic acids aid the penetration of some low molecular weight molecules into the hair shaft.

The low molecular weight compound is retained in the hair shaft more effectively than if 2-hydroxyalkanoic acids were not present in the composition.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, the invention provides an aqueous hair treatment composition which comprises:

- (i) from 0.05 to 5% by weight of a non-acidic compound of low molecular weight (as herein defined); and
- (ii) from 0.05 to 30% by weight of an acidic compound chosen from 2-hydroxyhexanoic acid, 2-hydroxyoctanoic acid, 2-hydroxydecanoic acid or mixtures thereof, to serve as hair shaft penetration enhancer for the non-acidic compound.

The invention further comprises a method for delivering a non-acidic low molecular weight compound to hair so as to penetrate into the hair shaft, which method comprises the step of contacting hair with an aqueous composition comprising:

- (i) from 0.05 to 5% by weight of a non-acidic compound of low molecular weight (as herein defined); and
- (ii) from 0.05 to 30% by weight of an acidic compound chosen from 2-hydroxyhexanoic acid, 2-hydroxyoctanoic acid, 2-hydroxydecanoic acid or mixtures thereof, to serve as a hair shaft penetration enhancer for the non-acidic compound.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTIONThe 2-hydroxyalkanoic acid

The composition of the invention comprises 2-hydroxyalkanoic acid chosen from 2-hydroxyhexanoic acid, 2-hydroxyoctanoic acid, 2-hydroxydecanoic acid or mixtures thereof in an amount from 0.05 to 30% by weight. The 2-hydroxyalkanoic acid is preferably 2-hydroxyoctanoic acid and is preferably present in an amount of from 0.5 to 5% by weight.

It is preferred that the pH of the hair treatment composition of the invention is maintained at below 7, most preferably at a pH of from 2.5 to 5. This may be achieved simply by the acidic nature of the hydroxyalkanoic acid itself or preferably by the addition of a co-acid. The co-acid may be included in an amount sufficient to adjust the pH of the composition to a value of 2.5 to 5. A suitable amount is up to 5% by weight, preferably from 0.5 to 2% by weight.

The hair is an effective buffer and may cause the penetration enhancement effect of the 2-hydroxyalkanoic acid to be lost if the pH value of the composition is greater than 7.

Preferred examples of co-acids are citric acid and lactic acid.

The non acidic low molecular weight compound

5

The composition of the invention also comprises a non-acidic low molecular weight compound in an amount from 0.05 to 5% by weight.

The molecular weight is preferably below about 5000, most preferably below 3000. In general, compounds having a molecular weight of greater than 5000 are too large to penetrate the hair shaft in the relatively short contact times used for hair products.

The non-acidic low molecular weight compound may be, for example, a dye or dye precursor, which is preferably chosen from oxidative hair dyes, auto-oxidative hair dyes, metal chelatic dyes, direct dyes, melanin precursors or mixtures thereof.

Particularly suitable examples of hair dyes include

15 Food red 9 (CI No. 16185) sold under the trade name AMARANTH,
Food red 14 (CI No. 45430) sold under the trade name ERYTHROSINE,
Food red 3 (CI No. 14720) sold under the trade name CARMOSINE,
Food red 7 (CI No. 16255) sold under the trade name PONCEAU 4R,
Food yellow 13 (CI NO. 47005) sold under the trade name QUINOLINE YELLOW.

20 Acid Black (CI No. 28440) sold under the trade name BLACK PN.

When the non-acidic low molecular weight compound is a dye or a dye precursor, it is preferred that it is present in the composition of the invention in an amount of from 0.1 to 5% by weight.

The non-acidic low molecular weight compound for use in the composition of the invention may alternatively be a perfume.

25 Suitable examples of perfumes include eugenol, 2,6-dimethyl-7-octen-2-ol, ortho-tertiarybutyl-cyclohexyl acetate and 9-decen-1-ol, or proprietary perfumes containing mixtures of perfume components.

When the non-acidic low molecular weight compound is a perfume, it is preferably present in the composition in an amount of from 0.05 to 1% by weight.

The composition of the invention may also comprise certain ingredients known in the art and necessary to the particular formulation required. The composition may be formulated as a shampoo, conditioner, styling mousse or lotion, hair spray or setting composition or as any other composition suitable for application to the hair. Examples of other ingredients are surfactants, viscosity control agents, solubility control agents, foam boosters, opacifiers, perfumes, colouring agents, conditioning agents, preservatives, proteins, polymers, buffering agents and water.

35

PROCESS

The hair treatment composition of the invention is formulated by mixing together the required ingredients in the amounts specified.

40

ADVANTAGES OF THE INVENTION

45 In the hair treatment composition of the invention the 2-hydroxyalkanoic acid has been demonstrated to enhance the penetration of non-acidic low molecular weight compounds into the hair shaft. The composition therefore provides an improved delivery system for molecules such as hair dyes or perfumes. If a hair dye molecule, for example, penetrates the hair shaft, the colour is retained during washing and the original colour of the hair is seen only in the new hair growth. Similarly, if perfume molecules are delivered to the interior of the hair shaft in the presence of 2-hydroxyalkanoic acid, the perfume is discernable in the hair for much longer periods than if the perfume molecules were merely retained on the surface of the hair shaft.

50

COMPARATIVE TESTS

55

The effect of 2-hydroxyalkanoic acids on the penetration of non-acidic low molecular weight compounds is illustrated by the following Comparative tests.

Comparative test 1

Blonde hair switches were treated with a solution at pH 3.0 containing 2% by weight of 2-hydroxyoctanoic acid and 1% by weight of BLACK PN, a water-soluble acid black food dye. The switches maintained a dark grey colour which remained fast to washing for up to five shampoos. Control switches, treated with a similar solution containing no 2-hydroxyoctanoic acid, showed no darkening.

Comparative test 2

Hair switches were treated with a solution at pH 3.0 containing 1% by weight of 2-hydroxyoctanoic acid and 1% by weight of each of the water soluble anionic food dyes known as Ponceau 4R and Amaranth. Control hair switches were treated with a dye solution containing no 2-hydroxyoctanoic acid. It was shown that there is a significant increase in dyeing in the presence of 2-hydroxyoctanoic acid, and also that the anisotropy in dyeing is greatly reduced in the presence of the 2-hydroxyoctanoic acid.

Comparative test 3

Hair switches were treated with a solution at pH 3.0 containing 1% by weight of 2-hydroxyoctanoic acid, 1% by weight of lactic acid and 1% by weight of Ponceau 4R. Control hair switches were treated with a similar solution containing no lactic acid. The results indicated that dyeing enhancement by the 2-hydroxyoctanoic acid was markedly improved in the presence of lactic acid.

Comparative test 4

8cm/1.5g hair switches were placed for 5 minutes in 90g of a solution containing sodium lauryl ether sulphate with average two ethylene oxide residues (SLES 2EO), Eugenol and 1% by weight 2-hydroxyoctanoic acid (a hair: liquor ratio of 1:20 by weight) at pH 3.0. After removal from the solution, switches were rinsed under running water for 30 seconds and then dried at 55 °C for 30 minutes. The switches were assessed by means of a paired-comparison test against control switches treated in a similar way but with a solution containing no 2-hydroxyoctanoic acid. Twelve panellists were asked to assess 6 pairs of switches, comparing strength and intensity of perfume over a period of 48 hours. The results of the assessment are set out in Table 1 below.

Table 1

Perfume strength assessment					
System	Perceived perfume strength				
	0hrs	1hr	4hrs	24hrs	48hrs
3% SLES 2EO 0.5% Eugenol	-	0	+	+	+
3% SLES 2EO 0.05% Eugenol	0	0	0	0	0
1.2% SLES 2EO 0.05% Eugenol	+	+	+	+	+
0.3% SLES 2EO 0.05% Eugenol	0	+	+	+	+
<u>Notes</u>					
+ hair treated with treatment solution containing 1% by weight 2-hydroxyoctanoic acid perceived as having significantly stronger scent.					
0 no significant difference perceived.					
- hair treated with control solution containing no 2-hydroxyoctanoic acid perceived as having significantly stronger scent.					
All percentages are by weight.					

The invention is further illustrated by the following Examples.

Example 1

5

The following is an example of a shampoo according to the invention.

10

15

20

	% wt
Alpha-olefin sulphonate	9.0
Glucamate DOE 120 ¹	4.5
2-Hydroxyoctanoic acid	1.0
Citric acid	2.0
Ortho t-butyl cyclohexyl acetate	0.5
Preservative, colour	qs
Water	to 100
The pH was adjusted to between 3 and 5 with triethanolamine.	

1 - Glucamate DOE 120 is polyethylene glycol-120 methyl glucose dioleate.

25

Example 2

The following is an example of a shampoo according to the invention.

30

35

40

	% wt
Alkyl benzene sulphonate	9.0
Glucamate DOE 120	4.5
Ponceau 4R	1.0
2-Hydroxyoctanoic acid	0.5
Perfume, preservative	qs
Water	to 100

The pH was adjusted to between 3 and 5 with triethanolamine.

Example 3

45

The following is an example of a shampoo according to the invention.

50

55

	% wt
Alkyl benzene sulphonate	9.0
Glucamate DOE 120	4.5
2-Hydroxydecanoic acid	1.0
Lactic acid	3.0
Carmosine	1.0
Perfume, preservative	qs
Water	to 100

The pH was adjusted to between 3 and 5 with triethanolamine.

Example 4

The following is an example of a conditioner according to the invention.

	<u>% wt.</u>
Cetyl trimethyl ammonium chloride	0.7
Ceto/stearyl alcohol	2.0
Paraffin wax	1.0
Glycerol monostearate	0.7
2-Hydroxyoctanoic acid	1.0
2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol	0.4
Preservative, colour	qs
Water	to 100

The pH was adjusted to between 3 and 5 with triethanolamine.

Example 5

The following is an example of a conditioner according to the invention.

	<u>% wt</u>
Cetyl trimethyl ammonium chloride	0.7
Ceto/stearyl alcohol	1.0
Natrosol 250 HR ²	1.3
Amaranth	1.0
2-Hydroxyoctanoic acid	2.0
Perfume, preservative	qs
Water	to 100

2 - Natrosol 250 HR is hydroxyethyl cellulose.

The pH was adjusted to between 3 and 5 with triethanolamine.

Claims

1. An aqueous hair treatment composition which comprises:
 - (i) from 0.05 to 5% by weight of a non-acidic compound having a molecular weight not over 5000; and
 - (ii) from 0.05 to 30% by weight of an acidic compound chosen from 2-hydroxyhexanoic acid, 2-hydroxyoctanoic acid, 2-hydroxydecanoic acid or mixtures thereof, serving as a hair shaft penetration enhancer for the non-acidic compound.
2. An aqueous hair treatment composition as claimed in Claim 1 wherein the 2-hydroxyalkanoic acid is 2-hydroxyoctanoic acid.
3. An aqueous hair treatment composition as claimed in Claim 1 or Claim 2 wherein the 2-hydroxyalkanoic acid is present in an amount from 0.5 to 5% by weight.
4. An aqueous hair treatment composition as claimed in any one of Claims 1 to 3, wherein the composition further comprises a co-acid in an amount from 0.5 to 5% by weight.
5. An aqueous hair treatment composition as claimed in claim 4, wherein the co-acid is lactic acid or citric acid.
6. An aqueous hair treatment composition as claimed in any preceding claim, wherein the said non-acidic

compound is a hair dye or dye precursor.

7. An aqueous hair treatment composition as claimed in claim 6, wherein the hair dye or dye precursor is chosen from oxidative hair dyes, auto-oxidative hair dyes, metal chelatic dyes, direct dyes, melanin precursors or mixtures thereof.

5 8. An aqueous hair treatment composition as claimed in any one of claims 1 to 5, wherein the said non-acidic compound is a perfume.

9. An aqueous hair treatment composition as claimed in any preceding claim wherein the composition is formulated as a shampoo.

10 10. An aqueous hair treatment composition as claimed in any one of claims 1 to 8 wherein the composition is formulated as a hair conditioner.

11. A method for delivering a non-acidic compound having a molecular weight not over 5000 to hair so as to penetrate into the hair shaft, which method comprises the step of contacting hair with an aqueous composition comprising:

15 (i) from 0.05 to 5% by weight of the non-acidic compound having a molecular weight not over 5000; and
(ii) from 0.05 to 30% by weight of an acidic compound, chosen from 2-hydroxyhexanoic acid, 2-hydroxyoctanoic acid, 2-hydroxydecanoic acid or mixtures thereof, as a hair shaft penetration enhancer.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Publication number:

**0 403 304
A2**

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: **90306564.7**

(51) Int. Cl.⁵: **A61K 7/06, A61K 7/08**

(22) Date of filing: **15.06.90**

(30) Priority: **16.06.89 GB 8913880**

(43) Date of publication of application:
19.12.90 Bulletin 90/51

(84) Designated Contracting States:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE

(71) Applicant: **UNILEVER PLC**
Unilever House Blackfriars
London EC4P 4BQ(GB)
(84) **GB**

Applicant: **Unilever N.V.**
Burgemeester s'Jacobplein 1
NL-3015 CA Rotterdam(NL)
(84) **BE CH DE DK ES FR GR IT LI NL SE AT**

(72) Inventor: **Gallagher, Peter**
1 Mission Cottage, (of Moss Lane)
Burscough, Lancashire(GB)
Inventor: **McGee, Thomas**
74 Stanley Road
Hoylake, Wirral, Merseyside L47 LH2(GB)

(74) Representative: **Ford, Michael Frederick et al**
MEWBURN ELLIS 2 Cursitor Street
London EC4P 4BQ(GB)

(54) **Shampoo composition.**

(57) A shampoo composition containing charged surfactant also contains 2-hydroxyalkanoic acid which is shown to enhance hair elasticity and a buffering agent which enhances uptake of the 2-hydroxyalkanoic acid.

EP 0 403 304 A2

SHAMPOO COMPOSITION

FIELD OF INVENTION

The invention relates to shampoo compositions containing 2-hydroxyalkanoic acids.

5

BACKGROUND OF THE INVENTION

Certain 2-hydroxyalkanoic acids are known for their skin benefits when included in compositions for topical application to the skin. Such benefits include both increased extensibility and improved appearance.

10 Hair which has reduced elasticity, as a result of ageing or of chemical or mechanical treatment regimes is more likely to fracture when subjected to mechanical stress. By increasing hair elasticity, the hair becomes not only more resistant to such stress, but also more appealing cosmetically. The hair feels softer and is less flyaway.

Hydroxycarboxylic acids have previously been included in skin creams where they have been shown to give some benefit in the treatment of various skin disorders. Examples of such skin creams can be found in US 3 920 835, US 3 984 566 or US 4 363 815, all in the names of Van Scott and Yu.

Skin creams containing a combination of 2-hydroxyoctanoic acid and alkyl lactate are disclosed in US 4 507 319 (Unilever), and are said to be particularly effective against acne.

EP 7785 (Unilever) relates to skin compositions containing hydroxylated C₆ to C₁₀ carboxylic acids which can be formulated with a number of vehicles including anionic emulsifiers. These compositions contain no co-acid buffer to maintain an acid pH.

20 The use of 2-hydroxy octanoic acid in the treatment of dandruff and of excessively dry scalp with defective hair growth is disclosed in EP 232 982 (Unilever), in which the acid is applied to the hair in a composition which also comprises nonionic surfactant. Nonionic surfactant is preferred in those applications to minimise exacerbation of the skin conditions.

DE 2 110 993 (Henkel) relates to liquid cleaning compositions which comprise alkali metal salts of hydroxycarboxylic acids. These compositions contain no co-acid buffer to maintain an acid pH.

It has now been found surprisingly that when certain 2-hydroxyalkanoic acids are incorporated into shampoo compositions, they increase the elasticity of the hair, thus producing a cosmetic benefit. This effect builds up over subsequent applications of the 2-hydroxyalkanoic acid.

30 The effect can be seen on application of 2 hydroxy alkanoic acids of chain length C₄ to C₂₀.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

35

The invention provides a shampoo composition comprising

(a) from 0.1 to 20% by weight of a 2-hydroxyalkanoic acid chosen from 2-hydroxyhexanoic acid, 2-hydroxyoctanoic acid, 2-hydroxydecanoic acid or mixtures thereof;

(b) from 2 to 40% by weight of surfactant, at least a major proportion of which is anionic, amphoteric and/or zwitterionic; and

40 (c) from 0.1 to 10% by weight of a co-acid buffering agent.

A minor proportion of the surfactant might be a co-surfactant from another class such as a nonionic surfactant.

It is particularly envisaged that forms of the invention will have 2 to 40% anionic surfactant, possibly accompanied by other surfactant.

45

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

50

The 2-hydroxyalkanoic acid

The shampoo composition of the invention contains from 0.1 to 20% by weight, preferably from 1 to 10% by weight of a 2-hydroxyalkanoic acid, chosen from 2-hydroxyhexanoic acid, 2-hydroxyoctanoic acid, 2-hydroxydecanoic acid or mixtures thereof. The most preferred acid is 2-hydroxyoctanoic acid.

If less than 0.1% by weight of 2-hydroxyalkanoic acid is included in the composition, no increase in elasticity of the hair is observed, and if more than 20% by weight is included, no added benefit is seen.

5 Surfactant

The shampoo composition of the invention also comprises from 2 to 40% by weight, preferably 5 to 20% by weight, of surfactant, all or a majority of which is anionic, amphoteric or zwitterionic. In particular there may be at least 2% of anionic (so that the quantity of anionic is in the range 2 to 40%) possibly
10 accompanied by surfactant from another class. Anionic surfactant may constitute the majority proportion of the surfactant present.

An anionic surfactant is preferably chosen from acyl glutamates, acyl peptides, sarcosinates, ester carboxylic acids, acyl isethionates, α -olefin sulphonates, sulposuccinates, alkyl benzene sulphonates, amides of N- methyl taurine, α -sulpho fatty acids, alkyl sulphates such as sodium, magnesium or
15 ammonium lauryl sulphate and alkyl ether sulphates, and is most preferably sodium lauryl ether sulphate (2EO).

Amphoteric and zwitterionic surfactants which may be used, especially as a co-surfactant in conjunction with anionic surfactant, include alkyl betaines, alkyl amido propyl betaines, alkyl amphi glycines and sulphobetaines (sultaines).

20 Nonionic surfactants which may be present, but only as a minor proportion of the surfactant mixture, include ethoxylates for example of alcohols, sugar esters, esters of glycols, esters of glycerol, ethoxylated sorbitan esters and amine oxides.

25 Co-acid buffering agent

The composition also comprises a co-acid buffering agent which acts to maintain an acid pH. We have found that the hair can buffer a weak solution of 2-hydroxyalkanoic acid giving rise to the salt of the acid, which has a lower penetration than the acid itself.

30 Suitable co-acid buffering agents include lactic acid, citric acid, tartaric acid, acetic acid, formic acid, malonic acid, glycolic acid, thioglycolic acid, benzoic acid, adipic acid, malic acid and mesaconic acid. The most preferred acid is lactic acid.

The co-acid buffering agent is present in the composition in an amount of 0.1 to 10%, preferably at least 1%, more preferably from 2 to 5% by weight. The total of 2-hydroxyalkanoic acid buffering agent will
35 frequently be at least 1.7% better at least 3 or 5% by weight of the composition.

The pH of the composition is preferably in the range of from 3 to 5.

Other ingredients

40 The shampoo composition of the invention may also further comprise a deposition agent which aids deposition of the 2-hydroxy alkanic acid onto the hair.

Suitable deposition agents include the cationic cellulose ethers described in US Patent Nos. 3 816 616 and 4 272 515 and which are available commercially from Union Carbide Corporation as Polymer JR.
45 Polymer JR has the CTFA designation Polyquaternium 10. Other suitable materials are the cationic polygalactomannan gum derivatives described in US Patent No. 4 298 494 which are commercially available under the trade mark Jaguar from Celanese-Stein Hall. An example of a suitable material has the CTFA designation guar hydroxypropyltrimonium chloride and is available under the name Jaguar C13S. Other suitable materials include that known as Jaguar C17 and Jaguar C16 which is hydroxypropylated
50 cationic guar derivative containing hydroxypropyl substituent groups as well as cationic quaternary ammonium groups.

Other deposition agents useful in the shampoos of the present invention include cationic polyamide polymers such as the low molecular weight adipic acid/diethylene-triamine polyamide and the copolymers of vinylpyrrolidone and dimethylaminoethyl methacrylate quaternised with dimethyl sulphate (Gafquat 755,
55 GAF Corporation) described in US Patent No. 4 080 310; the graft cationic copolymer containing N-vinylpyrrolidone, dimethylaminoethyl methacrylate and polyethylene glycol described in US Patent No. 048 301; the mineral acid salts of the amono-alkyl esters of homo- and copolymers of unsaturated carboxylic acids having from 3 to 5 carbon atoms described in US Patent No. 4 009 256; and the polymers of

etherified starch described in US Patent No. 3 186 911.

The high molecular weight polymers sold under the trade mark Merquat by Merck & Co. Inc., are also suitable for use as deposition agents in the present shampoos. Representative ones are Merquat 100, a highly charged cationic dimethyldiallylammonium chloride homopolymer, and Merquat 550, a highly charged cationic copolymer prepared with dimethyldiallylammonium chloride and acrylamide. These materials are designated in the CFTA dictionary as Quaternium-40 and Quaternium-41, respectively.

The shampoo composition of the invention comprises also certain ingredients known in the art and necessary to the particular formulation. Examples of other ingredients include surfactants, viscosity control agents, solubility control agents, foam boosters, opacifiers, perfumes, colouring agents, conditioning agents such as silicones, preservatives, proteins, polymers, but fear agents and water.

PROCESS

The shampoo composition of the invention is formulated by mixing together the required ingredients in the amounts specified.

PRODUCT FORMS AND PACKAGING

The shampoo composition of the invention is commonly packaged in a bottle with lid or a dispenser with a pump. In General, the composition of the invention may be formulated in any manner that allows application to the hair so that the benefit conferred by the 2-hydroxyalkanoic acid on the hair is discernible. possible packaging variants are those known to the man skilled in the field of hair treatment compositions.

ADVANTAGES OF THE INVENTION

The shampoo composition of the invention has been shown in tests involving Instron measurements of hair elasticity to increase the elasticity of hair significantly at the 95% confidence level. Although applicant does not wish to be bound by theory, it is thought that there exists a correlation between the increase in elasticity of hair when treated with compositions of the invention and the degree of plasticisation of the hair protein chains. Pulsed NMR measurements confirm that plasticisation in hair treated with a composition containing a 2-hydroxyalkanoic acid is greater than in untreated hair. The effect is particularly marked in the case of hair that has been damaged chemically or mechanically.

Hair with increased elasticity tends to break less easily under mechanical stress such as brushing or combing. Negroid hair that has been treated with the composition of the invention becomes softer, more pliable, and more fracture-resistant than untreated hair. European and Thai hair show improved elasticity.

COMPARATIVE EXAMPLES

The following comparative examples illustrate the effect of 2-hydroxyalkanoic acid retention on hair properties.

Comparative Example 1

Hair switches were immersed in a 1% by weight aqueous solution of 2-hydroxyoctanoic acid (pH 3.0) for 24 hours. The hair: liquor ratio was 1:200 by weight. Instron tests showed that the increase in elasticity resulting from treatment with the 2-hydroxyoctanoic acid was statistically significant at the 95% confidence level as compared to virgin, untreated hair.

Comparative Example 2

Switches of Thai hair were soaked for 24 hours in 0.0625M solutions of 2-hydroxy alkanoic acids having chain lengths of C₂, C₆, C₈, C₁₄, and in a hair to liquor ratio of 1:200. The C₁₄ hydroxy acid is sparingly

soluble in water so an ethanolic solution was used. Control results were obtained by soaking hair switches in water or ethanol (as control for C₁₄) for 24 hours.

It was found that all of the acids tested increase the elasticity of the hair with the 2-hydroxy octanoic acid giving the optimum effect:

5

Comparative Example 3

This comparative example illustrates the effect of a co-acid buffer on retention of 2-hydroxyalkanoic acid.

Hair switches were treated with a composition containing 1% radiolabelled 2-hydroxyoctanoic acid and 2% lactic acid at a pH of 3.0. After several applications, the degree of retention of the 2-hydroxyoctanoic acid by the hair was measured and was found to be greater than for hair treated with a similar composition containing no lactic acid.

This demonstrates that 2-hydroxyalkanoic acid retention by the hair is enhanced in the presence of a co-acid buffer.

Comparative Example 4

20

Hair switches (0.5g, 10 cm long) were washed. A test composition, containing varying levels of 2-hydroxyoctanoic acid and lactic acid as set out below, was applied to each switch, left for one minute, and the switch was rinsed for 30 seconds. The 2-hydroxyoctanoic acid was radiolabelled with ¹⁴C so that the amount of 2-hydroxyoctanoic acid retained on the hair could be assessed.

The switch was blown dry, shampooed with a different composition (lacking 2-hydroxyalkanoic acid) and the test composition reapplied. The level of radioactivity retained on the hair was measured after 1, 5 and 10 such treatments.

The test compositions all had a pH of 3 and contained:-

- A. 1% by weight 2-hydroxyoctanoic acid
- B. 1% by weight 2-hydroxyoctanoic acid and
- 2% by weight lactic acid
- C. 2% by weight 2-hydroxyoctanoic acid and
- 4% by weight lactic acid

The results were as follows. The measurements are given as g of 2-hydroxyoctanoic acid ($\times 10^{-4}$) retained per g of hair.

35

			g/g hair ($\times 10^{-4}$)
No. applications	A	B	C
1	2.15	3.03	-
5	3.12	7.55	16.5
10	4.08	11.1	-

40

45

It can be seen that the level of 2-hydroxyoctanoic acid which is retained on the hair is significantly enhanced by the addition of lactic acid.

The following Examples illustrates shampoo compositions according to the invention. The ingredients are mixed together to form the shampoo, and the pH of each of the compositions is adjusted to 3.0 to 5.0 using base.

50

55

Example 1	
	% wt
SLES 2EO	9.0
Empilan CDE (1)	2.0
Hydroxyoctanoic acid	5.0
Lactic acid	1.0
Colour, perfume, preservative	qs
Water	to 100

(1) Empilan CDE is cocodiethanolamide

Example 2	
	%wt
Dialkylsulphosuccinate	9.5
Urea	15.0
Hydroxyhexanoic acid	5.5
Acetic acid	1.7
Butane-1, 3-diol	2.5
Water	to 100

Example 3	
	%wt
Alpha-olefin sulphonate	8.5
Glucamate DOE 120 (2)	4.5
Hydroxydecanoic acid	0.4
Lactic acid	1.3
Colour, perfume, preservative	qs
Water	to 100

(2) Glutamate DOE 120 is ethoxylated methyl glucoside dioleate.

Example 4	
	%wt
DOBS 102 (3)	10.0
Glucamate DOE 120	4.5
Hydroxyoctanoic acid	3.0
Lactic acid	2.0
Colour, perfume, preservative	qs
Water	to 100

(3) DOBS 102 is C₁₂-C₁₄ alkyl benzene sulphonate

1. An aqueous shampoo composition comprising:
 - (a) from 0.1 to 20% by weight of a 2-hydroxyalkanoic acid chosen from 2-hydroxyhexanoic acid, 2-hydroxyoctanoic acid, 2-hydroxydecanoic acid or mixtures thereof;
 - 5 (b) from 2 to 40% by weight of surfactant, at least the majority of which is anionic, amphoteric and/or zwitterionic; and
 - (c) from 0.1 to 10% by weight of a co-acid buffering agent.
2. An aqueous shampoo composition as claimed in Claim 1 wherein the 2-hydroxyalkanoic acid is 2-hydroxyoctanoic acid.
- 10 3. An aqueous shampoo composition as claimed in Claim 1 or Claim 2 wherein the 2-hydroxyalkanoic acid is present in an amount from 1 to 10% by weight.
4. An aqueous shampoo composition according to claim 1, claim 2 or claim 3 containing 2 to 40% by weight anionic surfactant.
5. An aqueous shampoo composition as claimed in claim 4 wherein the anionic surfactant is chosen
 - 15 from acyl glutamates, acyl peptides, sarcosinates, ester carboxylic acids, acyl isethionates, α -olefin sulphonates, sulposuccinates, alkyl sulphates, or alkyl ether sulphates, alkyl aryl sulphonates, amides of N-methyl taurine or α -sulpho fatty acids.
6. An aqueous shampoo composition as claimed in Claim 4, wherein the anionic surfactant is chosen from sodium lauryl ether sulphate 2EO or sodium lauryl sulphate 3EO.
- 20 7. An aqueous shampoo composition as claimed in any preceding claim, wherein the co-acid buffering agent is lactic acid.
8. An aqueous shampoo composition as claimed in any preceding claim wherein the co-acid buffering agent is present in an amount from 2 to 5% by weight.
9. An aqueous shampoo composition as claimed in any of the preceding claims, further comprising a
 - 25 deposition agent in an amount from 0.01 to 5% by weight.
10. An aqueous shampoo composition as claimed in claim 11, wherein the deposition agent is chosen from Polyquaternium 10, Quaternium 40, Quaternium 41 and guar hydroxypropyltrimonium chloride.
11. An aqueous shampoo composition as claimed in claim 11 or claim 12, wherein the deposition agent is present in an amount from 0.5 to 3% by weight.
- 30 12. An aqueous shampoo composition according to any one of the preceding claims wherein the total of 2-hydroxyalkanoic acid and co-acid buffering agent is at least 3% by weight of the composition.
13. Use of a composition according to any one of the preceding claims as a shampoo to enhance the elasticity of hair.

35

40

45

50

55

